

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-287650
 (43)Date of publication of application : 18.12.1991

(51)Int.Cl.

C08L 37/00
 C08G 59/20
 C09D137/00
 C09D133/00

(21)Application number : 02-091299
 (22)Date of filing : 05.04.1990

(71)Applicant : NIPPON PAINT CO LTD
 FUSHIMI SATORU
 WATANABE SHOICHI
 MIYASOI SEIGO
 HAGIWARA KOICHI
 MIWA HIROSHI

(54) THERMOSETTING RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To prepare a high-solid thermosetting resin compsn. which is nontoxic and has a long pot life by compounding a half-esterified copolymer with a hydroxylated epoxy compd.
 CONSTITUTION: A copolymer having no acid anhydride group and obtd. by half esterifying acid anhydride groups present in a copolymer of a radical-polymerizable monomer having an acid anhydride group (e.g. maleic anhydride) with another polymerizable monomer (e.g. styrene) and a hydroxylated epoxy compd. (e.g. a high mol.wt. compd. comprising a resin compsn. having an epoxy equivalent of 100-800, a hydroxyl equivalent of 200-1200, and a mol.wt. of 1000-8000 and obtd. by copolymerizing 30-70wt.% radical-polymerizable epoxy monomer, 10-50wt.% radical-polymerizable hydroxylated monomer, and the balance being other radical-polymerizable monomer) are compounded to give a high-solid thermosetting resin compsn., which is nontoxic, has a long pot life, and is useful for an automotive top coating material.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑫ 公開特許公報(A) 平3-287650

⑬ Int. Cl.⁵

C 08 L 37/00
C 08 G 59/20
C 09 D 137/00

識別記号

L J X
N H W
P G L

庁内整理番号

8016-4 J
8416-4 J
8016-4 J ※

⑭ 公開 平成3年(1991)12月18日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全8頁)

⑮ 発明の名称 熱硬化性樹脂組成物

⑯ 特 願 平2-91299

⑰ 出 願 平2(1990)4月5日

⑱ 発 明 者 奥 出 芳 隆 大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ベイント株式会社
内
⑱ 発 明 者 伏 見 哲 大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ベイント株式会社
内
⑱ 発 明 者 渡 辺 正 一 大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ベイント株式会社
内
⑱ 発 明 者 宮 副 聖 吾 大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ベイント株式会社
内
⑲ 出 願 人 日本ベイント株式会社 大阪府大阪市北区大淀北2丁目1番2号
⑳ 代 理 人 弁理士 青 山 葆 外2名
最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

熱硬化性樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

(1) (i) エポキシ基を有するラジカル重合性モノマー30～70重量%、(ii) 水酸基を有するラジカル重合性モノマー10～50重量%、及び(iii) その他のラジカル重合性モノマーを残量含む(但し、%は全モノマー量に基づく)モノマー組成物を、共重合して得られるエポキシ当量100～800、ヒドロキシ当量200～1,200、分子量1,000～8,000の共重合体を含有する樹脂組成物。

(2) (1) 酸無水物基を有するラジカル重合性モノマーと他の共重合性モノマーとの共重合体中の酸無水物基がハーフエステル化された、酸無水物基を有さない共重合体、及び

(2) 分子中にエポキシ基及び水酸基の両者を有する化合物

を含有する熱硬化性樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、自動車用塗料、コイルコーティング用塗料、家電製品、プラスチック、及び電気材料等に用いられる熱硬化性樹脂組成物に関する。特に非毒性で長いポットライフを有する高固形分熱硬化性樹脂組成物に関する。

(従来の技術)

自動車用の上塗り塗料としては水酸基含有ポリマーとメラミン樹脂硬化剤の組み合わせが一般的である。このメラミン樹脂硬化剤を用いる塗料から得られた塗膜は一般的に耐酸性が悪く、近年大きな問題となってきている酸性雨により塗膜欠陥を生じることがある。この耐酸性の悪さはメラミン樹脂中のトリアジン核に起因するものと考えられており、メラミン樹脂を用いる限りこの欠点が付随する。

メラミン樹脂を用いない塗料として、ポリイソシアネート化合物を用いる硬化システムが提案さ

れているが、イソシアネートに由来する毒性の問題がある。

上述の欠点を改善するために、本発明者らは既に酸無水物基のハーフエステルを含む重合体、ヒドロキシ化合物及びエポキシ化合物を含む熱硬化性組成物を提案した(特開平2-45577号公報)。この組成物は上記欠点を解消し、優れた塗膜性能を有するが、耐水性や耐候性のより一層の向上が望まれている。

(発明が解決しようとする課題)

本発明は、本発明者等が既に提案した熱硬化性組成物の耐水性や耐候性をより一層向上することを目的とする。

(課題を解決するための手段)

上記目的を達成するため、ハーフエステル化された共重合体と、エポキシ基および水酸基の両基を分子中に含有する化合物を使用すれば優れた効果を奏することを見だし、本発明を成すに至った。即ち本発明は(1)酸無水物基を有するラジカル重合性モノマーと他の共重合性モノマーとの

ラジカル重合性モノマーは、全モノマーに対し10～40wt%、特に15～30wt%が好ましい。

共重合は公知の方法、例えばラジカル重合等の溶液重合により行なわれる。共重合体の数平均分子量は500～40,000、特に1,000～20,000が好ましい。40,000より大きいと共重合体の粘度が高くなり、高固形分熱硬化性組成物になりにくい欠点を有する。500より小さいと硬化性が充分でない。なお、分子量はGPC法により求められる。酸無水物基は1分子中に少なくとも2個、好ましくは2～15個有する。2個より少ないと、硬化性が充分でない欠点を有する。ハーフエステル化はポリマー化のうちにいう。上記ハーフエステル化するために用いるハーフエステル化剤は、低分子量のアルコール類、具体的にはメタノール、エタノール、n-プロパノール、i-プロパノール、n-ブタノール、i-ブタノール、1-ブタノール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ジメチルアミノエタノール、ジエチルアミノエタノール、アセトール、アリアル

共重合体中の酸無水物基がハーフエステル化された、酸無水物基を有さない共重合体、及び(Ⅱ)分子中にエポキシ基及び水酸基の両者を有する化合物を含有する熱硬化性樹脂組成物を提供する。

共重合体(Ⅰ)を形成するための酸無水物基を含むラジカル重合可能なモノマーとしては無水イタコン酸、無水マレイン酸、無水シトラコン酸等があげられる。

又、他の共重合可能なモノマーとしてはステレン、ローメチルスチレン、アクリル酸エステル類(例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸-n、i、及び1-ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ラウリル等)、メタクリル酸エステル類(例えば、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸-n、i、及び1-ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ラウリル等)、アクリルアミド、メタクリルアミド等が挙げられる。共重合反応に於ける反応物組成では、上記酸無水物基を含むラ

アルコール、プロパギルアルコール等がある。特に好ましい化合物としてはアセトール、アリアルアルコール、プロパギルアルコール、メタノールである。

ハーフエステル化の反応は通常の方法に従い、室温から120℃の温度で、触媒の存在下行なわれる。上記触媒としては、第3級アミン類(例えば、トリエチルアミン、トリブチルアミン等)、第4級アンモニウム塩(例えばベンジルトリメチルアンモニウムクロリド、ベンジルトリメチルアンモニウムブロミド、ベンジルトリブチルアンモニウムクロリド、ベンジルトリブチルアンモニウムブロミド等)が挙げられる。

本発明の樹脂組成物に配合する化合物(Ⅱ)は、分子中にエポキシ基を2～10個、好ましくは3～8個、及び水酸基を2～12個、好ましくは4～10個有する。又、エポキシ当量は100～800、好ましくは200～600、ヒドロキシ当量は200～1,200、好ましくは400～1,000である。エポキシ当量が上記下限より小さ

いと硬化性が充分でなく、又上限より大きいと硬くなりすぎ、耐候性が悪くなり好ましくない。又、ヒドロキシ当量が200未満だと硬化塗膜の耐水性が十分でなく、逆に1,200を超えると高固形分となりにくいので好ましくない。

そのような化合物(II)は、低分子量のもでも高分子量のもでもよい。低分子量化合物としては、例えばトリメチロールプロパンジグリシジルエーテル等が挙げられる。

高分子量化合物としては、(i)エポキシ基を有するラジカル重合性モノマー30~70重量%、(ii)水酸基を有するラジカル重合性モノマー10~50重量%、及び(iii)その他のラジカル重合性モノマーを残量含む(但し、%は全モノマー量に基づく)モノマー組成物を、共重合して得られるエポキシ当量100~800、ヒドロキシ当量200~1,200、分子量500~4,000の共重合体を含有する樹脂組成物(以下、この共重合体を「共重合体(II)」と言う。)が挙げられる。

wt%が好ましい。

上記モノマー組成物には、その他添加剤として連鎖移動剤等を加えても良い。

共重合体(II)を生成する共重合反応は通常のラジカル重合法で良く、重合温度100~140℃、重合時間3~8時間で行なうことができる。

上記のようにして得られる共重合体(II)はエポキシ当量100~800、好ましくは200~600、ヒドロキシ当量200~1,200、好ましくは400~1000、及び分子量500~40,000、好ましくは1,000~20,000を有する。

本発明の樹脂組成物には通常硬化触媒が含まれる。硬化触媒はエステル化反応(酸・エポキシの反応)に通常用いられるもので良いが、例えば第4級アンモニウム塩が好ましい。具体的には、上記共重合体(I)で例示した第4級アンモニウム塩の他に、ベンジルトリエチルアンモニウムクロリド若しくはブロミド、テトラブチルアンモニウムクロリド若しくはブロミド等が挙げられる。

上記モノマー(i)としては、例えば(メタ)アクリル酸グリシジル、3,4-エポキシシクロヘキサニルメチルメタクリレート等が挙げられる。

上記モノマー(ii)としては、例えば(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル等、アクリル酸4-ヒドロキシブチル、ブラクセルF M-1(ダイセル社製)等が挙げられる。

上記その他のモノマー(iii)としては、上記共重合体(I)に於いて「他の共重合可能なモノマー」として例示したもの等が挙げられる。

共重合体(II')は、上記各モノマー(i)~(iii)及びラジカル重合開始剤(これはラジカル重合に通常用いられるものでよく、例えば1-ブチルパーオキシ2エチルヘキサノエイト、ジメチル2,2'-アゾビスイソブチレート等が挙げられる。)を含むモノマー組成物をラジカル重合して得られる。モノマー組成物の組成に於いて、モノマー(i)~(iii)は全モノマーに対しそれぞれ30~70wt%、10~50wt%、及び残量である。又、ラジカル重合開始剤は、全モノマーに対し3~15

その他本発明の樹脂組成物には、架橋密度を上げ、耐水性の向上をはかるためにメラミン・ホルムアルデヒド樹脂を加えてもよい。又、ポットライフを延長する手段としてオルソエステル(例えば、オルソ酢酸エチル若しくは、メチル、オルソ酢酸エチル又はメチル等)を加えても良い。又、塗膜の耐水性向上のために、チヌビソ-900(チバガイギー社製)、サノールLS-292(三共(株)製)等を加えても良い。更にレオロジーコントロール剤としてマイクロジェルや表面調整剤を添加しても良い。更に又、粘度調整等のために希釈剤としてアルコール系溶剤(例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、及びブタノール等)、ハイドロカーボン、およびエステル等の溶剤を使用しても良い。

又、本発明で用いる樹脂は酸基を官能基として有する為、アミンで中和することにより、水を媒体として水性樹脂組成物とすることも可能である。

本発明の樹脂組成物の組成に於いて、化合物(II)のエポキシ基総数/共重合体(I)のハーフエ

ステル化された酸無水物基総数 $=0.5\sim1.5$ 、特に $0.6\sim1.2$ となるのが好ましく、又化合物(II)の水酸基総数/共重合体(I)のハーフエステル化された酸無水物基総数 $=0.1\sim1.5$ 、特に $0.3\sim1.2$ となるのが好ましい。具体的にはそのような比を与える化合物(II)の配合量は、例えば共重合体(I)100重量部に対し50~250重量部、特に80~150重量部が好ましい。化合物(II)の使用量が50重量部未満だと十分な硬化が行われず硬化塗膜の耐水性・耐酸性等が低下し、好ましくない。又、250重量部を超過すると、未反応のカルボキシル基が残存し耐薬品性が低下し好ましくない。硬化触媒の配合量は、樹脂固形分に対し $0.01\sim1.0\text{ vol}\%$ が好ましい。又、メラミン・ホルムアルデヒド樹脂の添加量は樹脂固形分に対し2~30重量%、特に5~15重量%が好ましい。更に希釈剤は、希釈剤を加えた樹脂組成物の総重量に対し最高60重量%、特に20~55重量%が好ましい。

本発明の熱硬化性樹脂組成物はクリアー被覆組

成物として調合してもよく、またそれらを顔料と

ともに配合し、エナメル塗料とすることができる。副次的効果として、この酸無水物基の反応性ポリマーは、例えばジメチルアミノエタノールで反応した場合、分子内に酸とアミンを有する事になり両性化される事により、優れた顔料分散性を有する。顔料は常套のいかなるタイプのものを用いてもよいが、例えば、 BaCl_2 、 BaCl_2 、ストロンチウムクロメート、カーボンブラック、コルグスト、二酸化チタン、タルク、硫酸化バリウム、カドミウムイエロー、カドミウムレッド、クロムイエロー及び金属顔料、例えばアルミニウムフレーク等であってもよい。また、有機顔料であってもよく、例えば、フタロシアニンブルー、シンクシヤレッド等が挙げられる。及びパールマイカ等も使用できる。

ペイント中の顔料含有量は、通常顔料対被覆組成物の不揮発分量比として表わされる。本発明の実施に於て、顔料対被覆組成物の不揮発分量比が2:1ほど高くてもよく、多くの場合0.05

倍体等、または種々のプライマー面に用いてもよい。特に塗料はプラスチックおよび金属表面、例えばスチールおよびアルミニウムに有利である。

一般に、膜厚は所望の用途により変化する。多くの場合、0.5~3ミルが有用である。

基材への塗装後、塗膜を硬化する。硬化は $100\sim180^\circ\text{C}$ 、好ましくは $120^\circ\text{C}\sim160^\circ\text{C}$ で高い架橋度の硬化塗膜を得る。硬化時間は硬化温度等により変化するが、 $120^\circ\text{C}\sim160^\circ\text{C}$ で10~30分の硬化が適当である。

(発明の効果)

即ち酸無水物基を含有するポリマーを用いる場合は、活性水素化合物との反応が常温付近でも進行する為、同一系内に保存することはゲル化をひき起こし適当でない。本発明の場合は、酸無水物基を反応性(ハーフエステル化)している為、活性水素化合物を混合してもそれ以上の反応が起こらず一液化(ワンパック化)が可能である。

また、化合物(II)との硬化反応に於ては酸無水物基の反応性を種々変更することにより、硬化速

~1:1の範囲である。
本発明の熱硬化性樹脂組成物の調製法は特に限定されず、上記各配合剤(1)~(II)、必要により上記各添加剤、及びエナメル塗料とする場合は顔料等をニッター、ロール等を用いて混練することにより行っても良い。

本発明の被覆組成物は、スプレー塗装、刷毛塗り塗装、浸漬塗装、ロール塗装、流れ塗装等により塗装してもよい。尚、本発明の樹脂組成物をキャリアー塗料として用いる場合の塗装法は通常の方法でも良いが、適当な基板上にベースコート塗布した後所謂ウェット・オン・ウェットでベースコート上に塗装してもよい。ベースコート用塗料は水性のものでも油性のものでも構わないが、水性塗料を用いる場合は、良好な仕上りの塗膜を得る為、キャリアー塗料を塗装する前に予めベースコートを $60\sim100^\circ\text{C}$ で2~10分間加熱しておくのが好ましい。

本発明の被覆組成物は本質的にいかなる基材、例えば木、金属、ガラス、布、プラスチック、発

度を変える事が可能であり、優れた外観を有する塗膜が形成可能である。

本発明の樹脂組成物の硬化反応は、先ず共重合体(Ⅰ)中のハーフエステル化されて開環している酸無水物炭性基が、硬化温度に於いて再び閉環し酸無水物基に一旦戻る。次いでこの酸無水物基と化合物(Ⅱ)中の水酸基が反応して再びハーフエステルを形成し、更に残りのカルボキシ基と化合物(Ⅱ)中のエポキシ基と反応して、ジエステルを形成して硬化が進行する。即ち硬化反応は、化合物(Ⅱ)中のエポキシ基及び水酸基の2つの基が、共重合体(Ⅰ)中の酸無水物炭性基であるカルボキシ基とエステル基にそれぞれ結合することにより行われるので、硬化物は堅固な構造となり耐水性、耐薬品性等に優れる。

又、本発明に於いてはメラミン樹脂等の塩基性樹脂を使用する必要がなく、従って硬化膜は耐酸性に優れる。

更に又、本発明の樹脂組成物は、水溶化することが可能であり、公害対策上、有効な被覆組成物

となりえる。

(実施例)

本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されない。

実施例1 (エポキシ基と水酸基を含むポリマーの合成)

温度計、攪拌機、冷却管、窒素導入管、滴下ロートと置いた2口の反応器にエポキシの500重量部を仕込み、125℃に昇温した。

滴下ロートにステレンモノマー50部、メタクリル酸グリシジル400部、メタクリル酸2ヒドロキシエチル350部、アクリル酸2エチルヘキシル200部、及び1-ブチルパーオキシ2エチルヘキサノエイト70部からなるモノマー、開始剤溶液を3時間で滴下した。滴下終了後30分間125℃で保持した後、1-ブチルパーオキシ2エチルヘキサノエイト10部及びキシレン250部からなる溶液を30分間で滴下した。滴下終了後更に2時間125℃にて反応を継続し、不揮発分59%、数平均分子量4,000のアクリル樹

脂ワニスを得た。

実施例2~8

表-1に示す組成の各配合剤を用いた以外は実施例1と同様にして、各アクリル樹脂ワニスを合成した。得られた樹脂ワニスの特徴値を表-1に示す。

表-1

	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8
釜内仕込み	4702450	4702450	4702450	4702450	70E20F92-4 E11F81-76	70E20F92-4 E11F81-76	70E20F92-4 E11F81-76
溶剤	n-PP1-650	n-PP1-650	n-PP1-650	n-PP1-650	7ki-1500	7ki-1500	7ki-1500
スチレンモノマー	220	30	120	170	110	50	100
7796酸9999	320	400	400	500	330	550	360
7796酸4E704799	—	—	—	200	—	—	—
7796酸2E704799	220	440	270	—	—	250	240
7796酸2E704799	—	—	—	—	—	—	—
ブラクセルFM-1	—	—	—	—	410	—	—
7796酸2E704799	—	—	—	—	160	150	200
1-ブチル-2-エチルヘキサノエート	50	80	60	60	80	110	80
キシレン	250	250	250	250	250	250	250
エポキシ当量	444	355	355	284	444	258	394
ヒドロキシ当量	590	395	481	720	595	520	540
数平均分子量	7,000	4,000	8,000	6,200	2,800	2,400	4,100

製造例1

無水カルボン酸を含むポリマーA-Iの合成

温度計、攪拌機、冷却管、窒素導入管、滴下ロートを備えた1ℓの反応容器にキシレン80重量部を仕込み、115℃に昇温し、スチレン25部、n-ブチルアクリレート21重量部、n-ブチルメタクリレート95重量部、2-エチルヘキシルメタクリレート34重量部、イタコン酸無水物50重量部、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート100重量部、および1-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート10重量部からなるモノマー、開始剤溶液を3時間で滴下し、更に2時間撹拌を継続し、不揮発分5.8%、数平均分子量5,500のアクリル樹脂を得た。

製造例2~5

無水カルボン酸を含むポリマーA-II~A-Vの合成

製造例1と同様に表-2に示す成分を用いて無水カルボン酸を含むポリマーを得た。

表-2

	製造例2	製造例3	製造例4	製造例5
ポリマーNo.	A-II	A-III	A-IV	A-V
ソルベッソ100 ¹⁾	100	86	100	100
キシレン	—	—	12	—
スチレンモノマー	30	10	68	40
メタクリル酸メチル	—	30	25	—
7796酸2E704799	65	25	17	—
7796酸2E704799	45	30	15	45
アクリル酸ブチル	15	—	—	—
メタクリル酸n-ブチル	—	45	25	15
マレイン酸無水物	45	60	40	25
70E20F92-4E11F81-767ki-1 カーO ²⁾	90	120	80	50
不揮発分	52	53	52	48
数平均分子量	7,000	5,000	4,000	12,000

¹⁾：芳香族系炭化水素溶剤(ニッソ社製)。

²⁾：1-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート。

ハーフエステル化したポリマーの製造

製造例6

製造例1で得られたポリマーA-1385部に、酢酸ブチル35部に溶解したトリエチルアミン1.35部、メタノール18.2部を加え40℃で12時間反応させポリマーA-VIを得た。IRで酸無水物基の吸収(1785 cm^{-1})が完全に消失することを確認した。

製造例7~12

製造例6と同様に表-3に示す配合で、ハーフエステル化したポリマーVII~XIIを得た。

得られたワニスでIRで調べた結果、酸無水物基の吸収が消失しているを確認した。

表-3

製造例	7	8	9	10	11	12
得られたポリマーNo.	ポリマーVII	ポリマーVIII	ポリマーIX	ポリマーX	ポリマーXI	ポリマーXII
製造するポリマーNo.	ポリマーI	ポリマーII	ポリマーIII	ポリマーIV	ポリマーV	ポリマーVI
及び量	385部	385部	378部	375部	373部	337部
酸無水物基の吸収及び量	30部	36部	37部	32部	15部	10.5部
樹脂材料の割合	1.4部	1.4部	1.0部	1.5部	2.0部	1.3部

クリアー塗料の調整

実施例9

以下の配合でクリアー塗料を調整し、得られた塗膜の性能評価を行った。

実施例1で得られたワニス	100部
製造例6で得られたワニス (ポリマーA-VI)	132.0部
テトラブチルアンモニウムブロミド	0.3部
チヌピン-900	1.2部
オノールLS-299	0.8部
	235.1部

得られたクリアー塗料を酢酸ブチル/キシレン=1/1からなるシンナーで塗料粘度に希釈した。リン酸処理鋼板に日本ペイント株式会社製パワートップU-30及びオルガP-2を塗布した工程試験板に日本ペイント株式会社製スーパーラックH-90のメタリックベースを塗布したのちウエットオンウエットで上記クリアーを塗布し140℃で30分間焼き付けた。塗膜評価結果は表-5に示す。

実施例10~16

実施例9と同様に表-4に示す配合でクリアー塗料を調整し塗膜性能を評価した。評価結果は表-5に示す。

